

2/3/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

007295596

WPI Acc No: 1987-292603/ 198742

XRAM Acc No: C87-124252

Screen-printable polyepoxy resin material, esp. for gasket coatings -
comprises polyepoxy resin, solid crystalline hardener, reactive liq.
epoxide thinner, fillers and other additives

Patent Assignee: GOETZE AG (GOET)

Inventor: GIESEN F J; ZERFASS H R

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 3611285	A	19871015	DE 3611285	A	19860404	198742 B
DE 3611285	C	19900712				199028

Priority Applications (No Type Date): DE 3611285 A 19860404

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 3611285	A		2		

Abstract (Basic): DE 3611285 A

A screen-printable epoxy resin material (I), esp. for prodn. of pressure- and heat-resistant coatings on the sealed surfaces of flat gaskets, contains, as epoxy hardener component, a solid crystalline hardener (II) and a reactive, low-viscosity epoxy thinner (III).

(II) is 1-cyanoguanidine, of max. particle size 0.005 mm; (III) is butane-1,4-diol diglycidyl ether; (I) contains 50-90 wt.% inorganic filler, pref. comprising BaSO₄, a silicate, and/or dolomite, and of max. particle size 0.005 mm; (I) also contains up to 2 wt.% dimethylpolysiloxane, and up to 2 wt.% of a mixt. of polyethersiloxane and calcium oxide. Pref. (I) comprises 50 pts. wt. Bisphenol A/epichlorohydrin-based liq. resin, 50 pts. wt. 1-cyanoguanidine (below 0.005 mm), 20 pts. wt. highly-fluid butanediole diglycidyl ether, 200 pts. wt. dolomite (below 0.005 mm), 1 pt. wt. polyethersiloxane and 2 pts. wt. CaO (anti-gelling agents), 2 pts. wt. dimethylpolysiloxane (lubricant and flexibiliser), and 5 pts. wt. iron oxide pigment.

USE/ADVANTAGE - (I) is useful for the prodn. of cylinder-head gaskets for internal combustion engines, and in coil-coating processes. The compsn. has the good pot-life and viscosity reqd. for these applications, and gives prods. with high pressure- and heat-resistance.

0/0

Title Terms: SCREEN; PRINT; POLYEPOXIDE; RESIN; MATERIAL; GASKET; COATING; COMPRISE; POLYEPOXIDE; RESIN; SOLID; CRYSTAL; HARDEN; REACT; LIQUID; EPOXIDE; THINNER; FILL; ADDITIVE

Derwent Class: A21; A88

International Patent Class (Additional): C08J-003/24; C08K-003/00;
C08K-005/31; C08L-063/00; C08L-083/04; C09K-003/10

File Segment: CPI

THIS PAGE BLANK (USPTO)

4) 198 28 870.2

F16315112-07

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift

⑯ DE 3611285 A1

⑯ Aktenzeichen: P 36 11 285.2

⑯ Anmeldetag: 4. 4. 86

⑯ Offenlegungstag: 15. 10. 87

⑯ Int. Cl. 4:

C08L 63/00

C08 K 5/31

C08 K 5/15

C08 J 3/24

C08 K 3/00

C08 L 83/04

C09 K 3/10

// (C08L 63/00,

C08K 3:24,3:26,3:34)

(C08J 3/24,

C08K 5:31,

5:15)F16J 15/00

⑯ Anmelder:

Goetze AG, 5093 Burscheid, DE

⑯ Erfinder:

Zerfaß, Hans-Rainer, Dr., 5093 Burscheid, DE;
Giesen, Franz-Josef, 5068 Odenthal, DE

BEST AVAILABLE COPY

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Siebdruckfähige Epoxidharzmasse

Bei einer siebdruckfähigen Epoxidharzmasse besteht der Epoxidhärter aus einem festen und kristallinen Härter, so daß die Epoxidharzmasse eine hohe Topfzeit erhält, als Verdünnung wird ein reaktives flüssiges Epoxidharz eingesetzt, das einen hohen Füllstoffgehalt von 50 bis 90 Gewichtsprozent und damit eine hohe Festigkeit und Wärmebeständigkeit ermöglicht, und der Flexibilisator besteht aus einem flüssigen Dimethylpolysiloxan, der einerseits gute Gleiteigenschaften der Siebdruckmasse beim Verarbeiten besitzt und zum anderen das Dehäsivverhalten und die Elastizität der hergestellten Auflagen und Überzüge verbessert. Die Epoxidmasse wird bevorzugt zum Herstellen von Auflagen oder Überzügen auf Zylinderkopfdichtungen im Siebdruckverfahren verwendet, die Epoxidmasse kann aber auch für andere Beschichtungsverfahren, wie besonders vorteilhaft im Coil-Coating-Verfahren, verwendet werden.

DE 3611285 A1

Patentsprüche

1. Siebdruckfähige Epoxidharzmasse, insbesondere für die Herstellung druckfester und wärmebeständiger Auflagen auf den Dichtflächen von Flachdichtungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidharzmasse als Epoxidhärter einen festen kristallinen Härter und einen reaktiven, niedrig viskosen Epoxidverdünner enthält.
2. Epoxidharzmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Epoxidhärter aus 1-Cyanoguanidin besteht.
3. Epoxidharzmasse nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Epoxidhärter eine Korngröße von maximal 0,005 mm besitzt.
4. Epoxidharzmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der reaktive, niedrig viskose Epoxidverdünner aus 1,4 Butandioldiglycidether besteht.
5. Epoxidharzmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidharzmasse 50 bis 90 Gewichtsprozent eines anorganischen Füllstoffs enthält.
6. Epoxidharzmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff aus Bariumsulfat, einem Silikat und/oder Dolomit besteht.
7. Epoxidharzmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der anorganische Füllstoff eine Korngröße von maximal 0,005 mm besitzt.
8. Epoxidharzmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidharzmasse bis zu 2 Gewichtsprozent eines Dimethylpolysiloxans enthält.
9. Epoxidharzmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidharzmasse bis zu maximal 2 Gewichtsprozent eines Gemisches aus Polyethersiloxan und Calciumoxid enthält.
10. Epoxidharzmasse nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidharzmasse aus

50 Gewichtsteilen Epoxidharz flüssig auf der Basis Bisphenol A/Epichlorhydrin
 50 Gewichtsteilen Epoxidhärter 1-Cyanoguanidin fest kristallin, Korngröße kleiner als 0,005 mm
 20 Gewichtsteilen reaktiver Epoxidverdünner 1,4 Butandioldiglycidether dünnflüssig
 200 Gewichtsteilen Dolomit als Füllstoff, Korngröße kleiner als 0,005 mm
 1 Gewichtteil Polyethersiloxan als Antigelermittel
 2 Gewichtsteilen Calciumoxid als Antigelermittel
 2 Gewichtsteilen Dimethylpolysiloxan flüssig als Gleitmittel und Flexibilisator
 5 Gewichtsteilen Eisenoxyd rot als Einfärb pigment
 besteht

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine siebdruckfähige Epoxid-

harzmasse, insbesondere für die Herstellung druckfester und wärmebeständiger Auflagen auf den Dichtflächen von Flachdichtungen.

Bei Flachdichtungen, wie insbesondere Zylinderkopfdichtungen für Verbrennungskraftmaschinen, ist es bekannt, die Dichtflächen zur lokalen Erhöhung der Dichtpressung mit profilierten Auflagen zu versehen. Diese Auflagen werden bevorzugt im Siebdruckverfahren aufgetragen, und sie erstrecken sich zur Erhöhung der Abdichtwirkung bevorzugt ringförmig rund um die Durchgangsöffnungen für vor allem den Brennraum. Das Ausgangsmaterial besteht zur Erzielung einer optimalen Abdichtwirkung und Anpassung an die Dichtflächen bevorzugt aus einem elastisch verformbaren Material und wird nach dem Auftrag der siebdruckfähigen Masse auf der Dichtung bevorzugt thermisch vernetzt beziehungsweise vulkanisiert.

Nachteilig bei derartig elastisch verformbaren Auflagen ist jedoch ihre relativ geringe Druckfestigkeit. Während bei normalen Dichtpressungsdrücken die Druckfestigkeit solcher Auflagen ausreicht, werden bei hohen Dichtpressungsdrücken in extremen Anwendungsfällen, insbesondere bei metallischen Flachdichtungen, die Auflagen unter dem Druck zerquetscht, die Auflagen werden zerstört, und die Dichtung wird undicht. Nach der US-PS 37 94 333 werden daher im Siebdruckverfahren auf die Dichtflächen zusätzliche Auflagen aus extrem druckfestem Material aufgetragen. Die Höhe dieser Auflagen ist geringer als die Höhe der ringförmig die Öffnungen umgebenden elastomeren Auflagen, so daß bei der Montage der auf die elastomeren Auflagen wirkende Dichtpressungsdruck begrenzt wird und die elastomeren Auflagen vor einem Zerquetschen geschützt sind. Die druckfesten Auftragsmaterialien bestehen nach der US-PS 37 94 333 aus mit anorganischen Füllstoffen gefüllten Silikonharzen oder Epoxidharzen, die nach dem Mischen der einzelnen Komponenten durch ein Siebdruckverfahren auf die Dichtflächen aufgetragen und dort zu einer druckfesten Auflage ausgehärtet werden.

Aufgrund des hohen Füllstoffgehaltes sind die Kunstharmassen relativ hoch viskos und können im Siebdruckverfahren nur schwer verarbeitet werden. Zwischen Füllstoffgehalt und damit verbunden der Druck- und Wärmebeständigkeit der Auflagen und der Verarbeitbarkeit der Kunstharmasse auf dem Sieb muß daher ein Kompromiß geschlossen werden.

Epoxidharzsysteme besitzen darüberhinaus nach dem Ansetzen relativ geringe Topfzeiten. Gerade beim Siebdruck führt ein frühzeitiges Gelingen gegebenenfalls schon vor Ablauf der Topfzeit zum Verstopfen des Siebes und damit zu Verlusten.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Epoxidharzsystem gemäß Oberbegriff des Hauptanspruches zu schaffen, welches gute Verarbeitungseigenschaften hinsichtlich vor allem der Topfzeit und Viskosität aufweist, und mit dem sich Auflagen hoher Druck- und Wärmebeständigkeit herstellen lassen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein Epoxidharzsystem gelöst, welches als Epoxidharzhärter einen festen kristallinen und einen reaktiven, niedrig viskosen Epoxidverdünner enthält. Als kristalliner Härter wird bevorzugt 1-Cyanoguanidin oder ein artverwandtes Produkt mit einer Korngröße von bis zu maximal 0,005 mm Durchmesser verwendet, und der niedrig viskose Epoxidharzverdünner besteht aus 1,4-Butandioldiglycidether.

Bei Verarbeitung des erfindungsgemäßen Epoxidsys-

stems wurde gefunden, daß das System nach dem An-
satz mehrere Monate in Vorratsbehältern und auf dem
Sieb einige Tage gebrauchsfähig bleibt. Der feste kri-
stalline Härter wird beim Einmischen in das Epoxid-
harzsystem dispergiert, und eine Reaktion erfolgt erst
bei höheren Temperaturen. Beim Einbrennen läuft dann
die Aushärtungsreaktion relativ schnell ab, und es wurde
gefunden, daß offenbar schon der Einsatz des festen,
kristallinen Härters die mechanische Festigkeit der aus-
gehärteten Auflagen steigert.

Durch den Einsatz des reaktiven Epoxidverdünners
kann die Viskosität der Epoxidharzmasse in der ge-
wünschten Weise eingestellt werden, und es können
dem System höhere Anteile an anorganischen Füllstof-
fen zugegeben werden. Die Korngröße der Füllstoffe
liegt bevorzugt unter 0,005 mm, und es werden bevor-
zugt 50 bis 90 Gewichtsprozent anorganischer Füllstoffe
hinzugefügt. Trotz des hohen Gehaltes an Füllstoff
bleibt die Siebdruckmasse siebdruckfähig, und durch die
Menge des Füllstoffgehaltes kann die Höhe der Wärme-
beständigkeit und Druckfestigkeit der ausgehärteten
Auflagen gesteigert werden. Bevorzugt eingesetzte an-
organische Füllstoffe bestehen aus Bariumsulfat, Silika-
ten oder Dolomit.

Erfnungsgemäß enthält ferner die Epoxidharzmas-
se bis zu 2 Gewichtsprozent eines Dimethylpolysilox-
nas. Durch diesen Zusatz weisen die Auflagen erstaunli-
cherweise eine höhere Flexibilität und damit eine ver-
besserte Verformbarkeit und Biegefestigkeit auf, und
die Auflagen erhalten verbesserte Antikleb- und Gleit-
eigenschaften. Gleichzeitig wird durch diesen Zusatz
das Gleitverhalten der flüssigen Epoxidharzmasse und
damit ihre Verarbeitbarkeit auf dem Sieb verbessert.

Als Antigelermittel können der Epoxidmasse ferner
geringe Mengen an flüssigen Polyethersiloxanen und
Calciumoxid hinzugegeben sein, die vor allem durch Ab-
fangen der Luftfeuchtigkeit das vorzeitige Gelieren der
Siebdruckmasse verhindern. Ebenso kann die Epoxid-
masse durch Zugabe von Einfärbmitteln aus Farbstoffen
oder Pigmenten gefärbt sein.

Durch die Erfindung ist somit eine Epoxidharzmasse
geschaffen, die sich im Siebdruckverfahren gut verar-
beiten läßt, und die nach dem Einbrennen als Auflage
oder Beschichtung gute Beständigkeitseigenschaften
und Festigkeiten aufweist. Die erfungsgemäß Ver-
wendung fester und kristalliner Epoxidhärter sorgt für
die hohe Topfzeit der Epoxidharzmasse. Der Einsatz
des flüssigen reaktiven Epoxidverdünners ermöglicht
hohe Füllstoffgehalte, so daß die Auflagen und Be-
schichtungen verbesserte Festigkeitseigenschaften und
Wärmebeständigkeiten erhalten. Der Zusatz von Gleit-
mitteln ermöglicht verbessert die Verarbeitbarkeit der
Siebdruckmassen sowie die Flexibilität und Biegefestig-
keit der Auflagen und Oberzüge.

Während bevorzugt die erfungsgemäß Epoxid-
harzmassen zur Herstellung von Auflagen oder Be-
schichtungen im Siebdruckverfahren eingesetzt werden
sollen, können die Epoxidharzmassen gegebenenfalls
auch für andere Auftragsverfahren, wie beispielsweise
vorteilhaft im Coil-Coating-Verfahren, eingesetzt wer-
den. Insbesondere wegen der hohen Flexibilität der Ep-
oxidharzüberzüge können damit beschichtete Bleche im
Kraftfahrzeugbau, wie zum Beispiel Schwingungsdämp-
ferbleche zum Beispiel in Bremsanlagen, verwendet
werden.

Eine bevorzugte Rezeptur hat die folgende Zusam-
mensetzung:

50 Gewichtsteile	Epoxidharz flüssig auf der Basis Bisphenol A/Epichlorhydrin
50 Gewichtsteile	Epoxidhärter 1-Cyanguanidin fest, kristallin, Korngröße kleiner als 0,005 mm
20 Gewichtsteile	reaktiver Epoxidverdünnner 1,4 Butandioldiglycidether
1 Gewichtsteil	Polyethersiloxan als Antigelermittel
200 Gewichtsteile	Dolomit als Füllstoff, Korngröße kleiner als 0,005 mm
2 Gewichtsteile	Calciumoxid als Antigelermittel
2 Gewichtsteile	Dimethylpolysiloxan flüssig als Gleitmittel und Flexibilisator
5 Gewichtsteile	Eisenoxid als Einfärbpigment

Der Epoxidharzansatz blieb bei Raumtemperatur im
Vorratsbehälter mehrere Monate und auf dem Sieb ei-
nige Tage gebrauchsfähig.

Die im Siebdruckverfahren hergestellten Auflagen
wurden bei 180°C zehn Minuten lang ausgehärtet. Die
ausgehärteten Auflagen erwiesen sich als druckfest und
wärmebeständig bis zu 250°C.

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)